

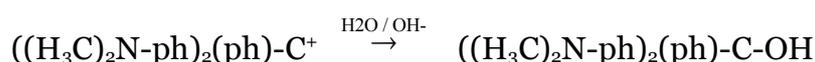
Versuch 34: Solvolyse von Malachitgrün durchgeführt am 24.05.2004

Zielsetzung:

Der Versuch hat das Ziel, die Entfärbung des Triphenylmethanfarbstoffes Malachitgrün bei Gegenwart von H_2O bzw. OH^- spektrophotometrisch zu verfolgen und die Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolysereaktion zu bestimmen.

Theoretischer Hintergrund:

Das farbgebende Ion des Malachitgrüns ist das Phenyl-bis(p-N,N-dimethylamino)phenylcarbeniumion. Es reagiert in Gegenwart von H_2O bzw. OH^- zu einer Carbinolspezies, dem Phenyl-bis(p-N,N-dimethylamino)methanol, gemäß der Reaktionsgleichung



Das Reaktionsprodukt ist farblos, da das zunächst planare, stark delokalisierte Elektronensystem zugunsten eines tetraedrisch substituierten C-Atoms verloren geht. Mit der Änderung des optischen Farbeindrucks verringert sich auch die für das Carbeniumion charakteristische Absorption sichtbaren Lichtes bei $\lambda=614.4$ nm. Anhand der Änderung dieser Absorption mit der Zeit können kinetische Betrachtungen der beschriebenen Reaktion angestellt werden.

Da das Triphenylcarbeniumion, wie in der Reaktionsgleichung gezeigt, sowohl mit Hydroxidionen wie auch mit neutralen Wassermolekülen zu reagieren vermag, wird die Abbaureaktion von **zwei** Geschwindigkeitskonstanten bestimmt. Die Geschwindigkeitsgleichung hierfür lautet:

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 \cdot c(\text{OH}^-) + k_2 \cdot c(\text{H}_2\text{O})$$

Der beschriebene Versuch wird in wässriger, gepufferter Lösung durchgeführt, was die Konzentrationen von H_2O und OH^- konstant werden lässt und die Geschwindigkeitsgleichung vereinfacht. Ihre Lösung ist nun:

$$c = c_0 \cdot e^{-kt}$$

Die Durchführung der Solvolyse bei unterschiedlichen pH-Werten ermöglicht eine Berechnung der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 .

Dafür bedient man sich des Gesetzes von Lambert und Beer, welches umgeformt und logarithmiert folgende Form annimmt:

$$\ln \ln \frac{I_0}{I} = -kt + \ln \alpha dc_0$$

mit I_0 : Intensität der einfallenden Strahlung
 I : Intensität der austretenden Strahlung
 d : Schichtdicke der Lösung

Durchführung:

Nach Kalibration des Spektrometers gemäß dessen Betriebsanweisung wurde jeweils eine 1:1 – Lösung von Malachitgrün in einem basischen Puffer aufgezeichnet. Die Puffer unterschieden sich im pH-Wert und damit in der Konzentration an OH^- , im einzelnen betragen die pH-Werte 10,14 ; 10,82 ; 11,00; 11,32; 11,77.

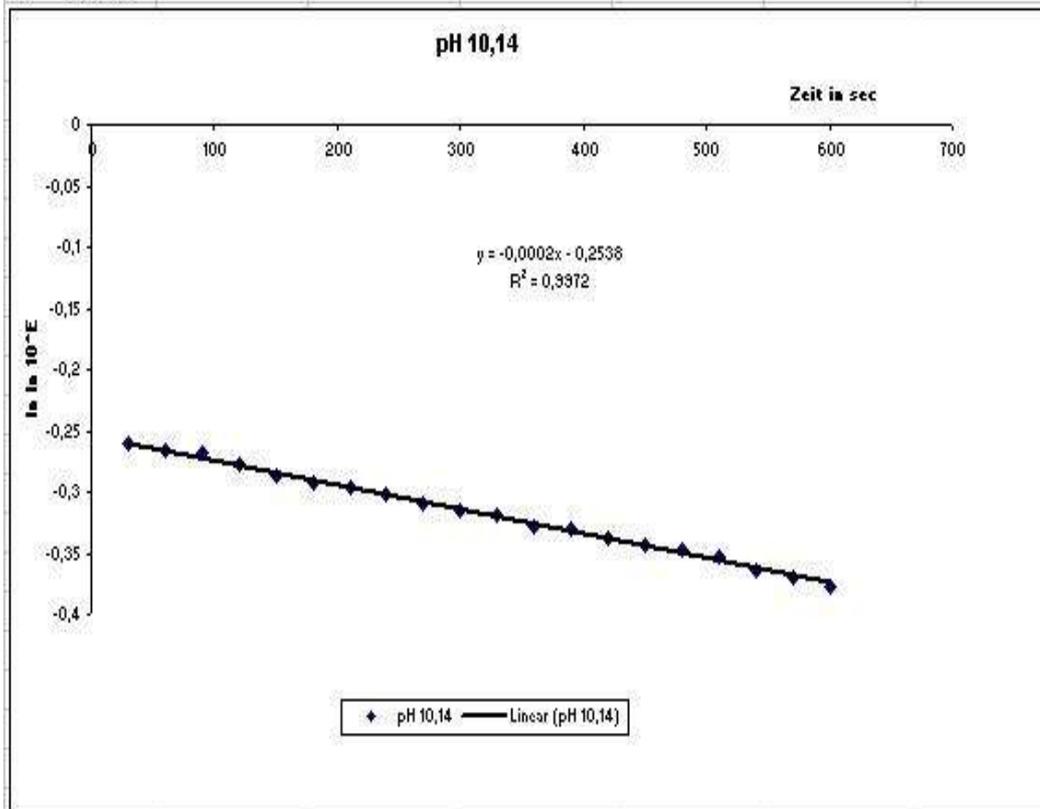
Das Maximum der Absorption wurde bei 614,4 nm festgestellt und die zeitliche Änderung der Absorption nach Vermischen des Puffers mit der Farbstofflösung verfolgt, indem gegen eine leere Küvette als Referenz gemessen wurde.

Die verwendeten Messzeiten betragen für pH 10,14 10 min, für pH 10,82 und 11,00 jeweils 7 min, für pH 11,32 5 min und für pH 11,77 2 min. Dies ist dadurch zu begründen, dass die Reaktion umso schneller verläuft, je basischer die Lösung ist, da die Konzentration an nucleophilem Hydroxid höher ist.

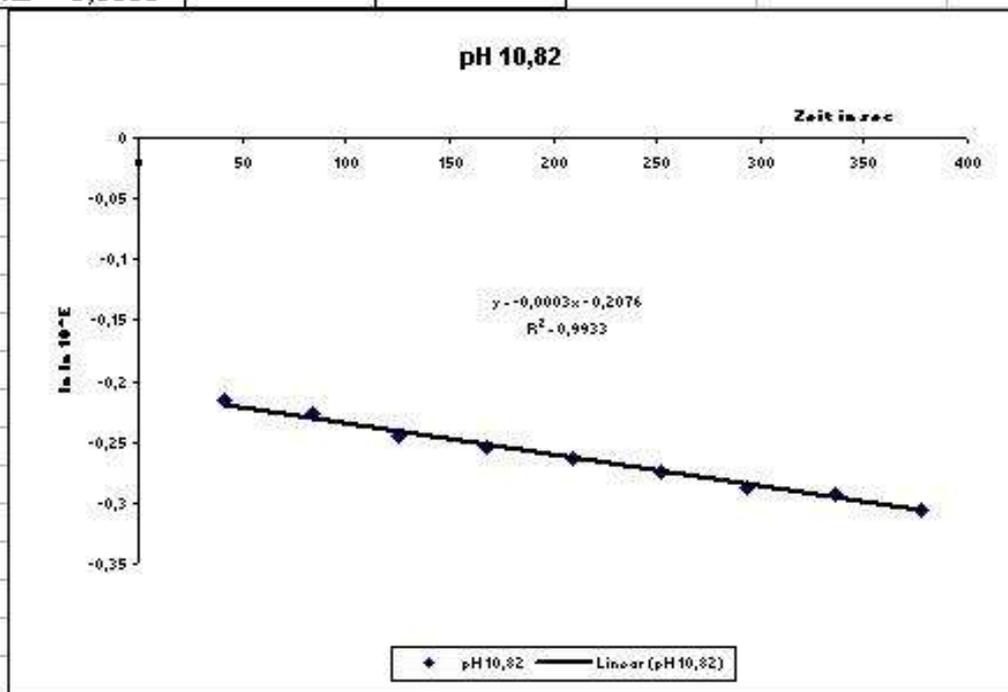
Auswertung:

Die Messreihen führten zu folgenden Ergebnissen:

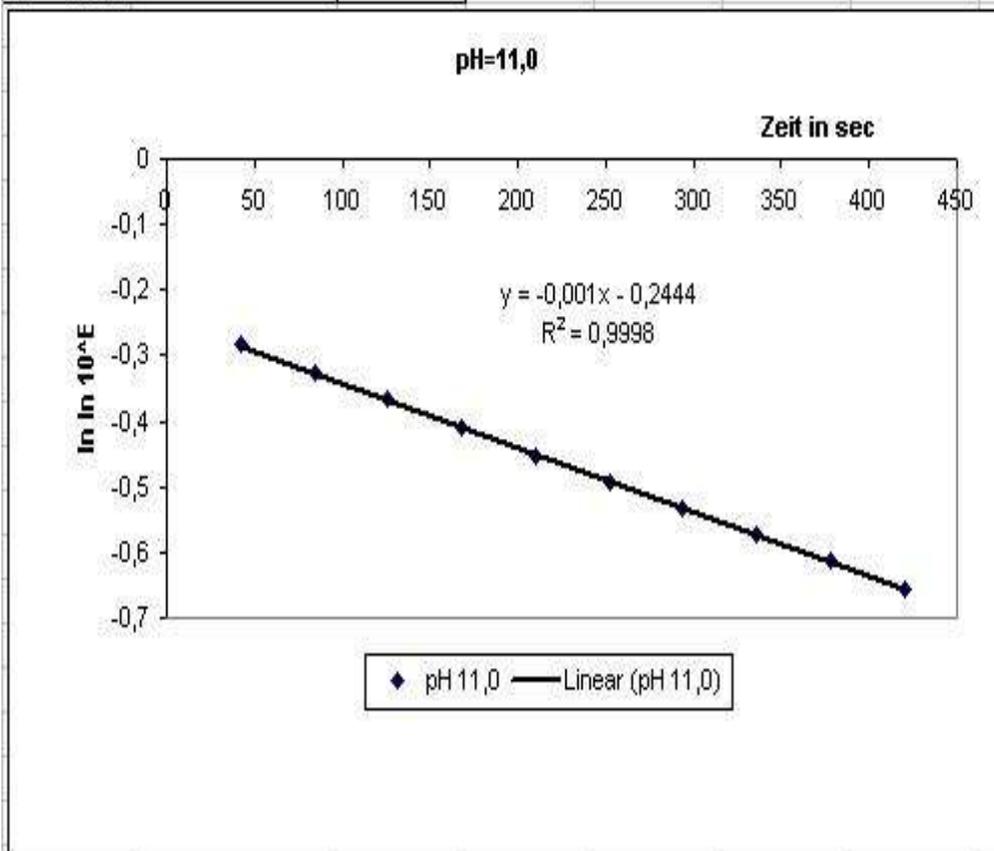
Zeit sec	Ln ln 10 ^E	Extinktion					
30	-0,2595923	0,335					
60	-0,26558034	0,333					
90	-0,26858786	0,332					
120	-0,27766508	0,329					
150	-0,28682545	0,326					
180	-0,29297932	0,324					
210	-0,29607051	0,323					
240	-0,30228171	0,321					
270	-0,30853173	0,319					
300	-0,31482106	0,317					
330	-0,31798062	0,316					
360	-0,32751964	0,313					
390	-0,33071965	0,312					
420	-0,33715054	0,310					
450	-0,34362305	0,308					
480	-0,34687509	0,307					
510	-0,35341106	0,305					
540	-0,36329582	0,302					
570	-0,36994036	0,300					
600	-0,37662935	0,298					
k1 = 0,0002							



Zeit sec	Ln ln 10 ^{-E}	Extinktion
42	-0,21578968	0,350
84	-0,22728406	0,346
126	-0,24477722	0,340
168	-0,2536399	0,337
210	-0,26258184	0,334
252	-0,27463018	0,330
294	-0,28682545	0,326
336	-0,29297932	0,324
378	-0,30540184	0,320
k2 = 0,0003		

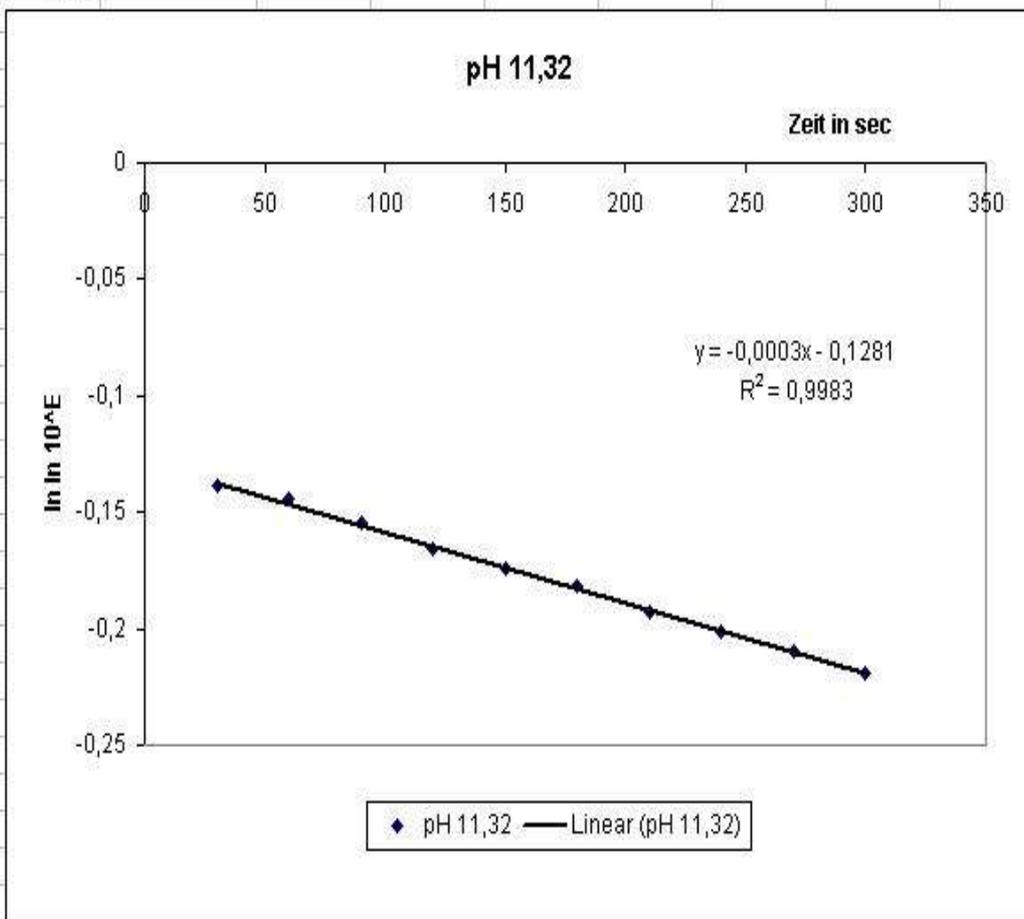


Zeit sec	Ln In 10 ^E	Extinktion
42	-0,283762663	0,327
84	-0,327519643	0,313
126	-0,366612569	0,301
168	-0,410762354	0,288
210	-0,453321968	0,276
252	-0,493993008	0,265
294	-0,532459289	0,255
336	-0,572464623	0,245
378	-0,61413732	0,235
420	-0,657622432	0,225
k3 = 0,001		

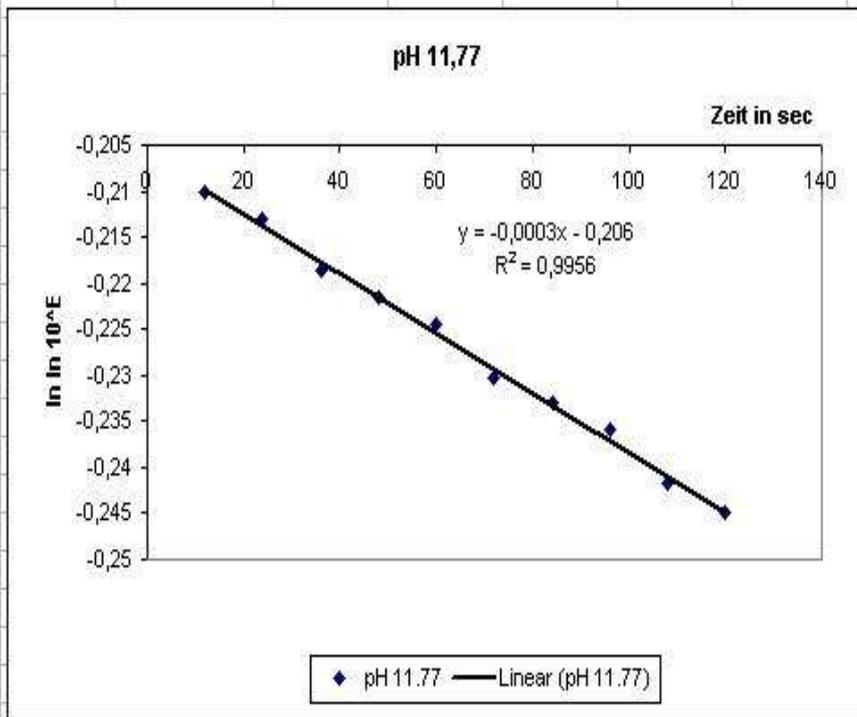


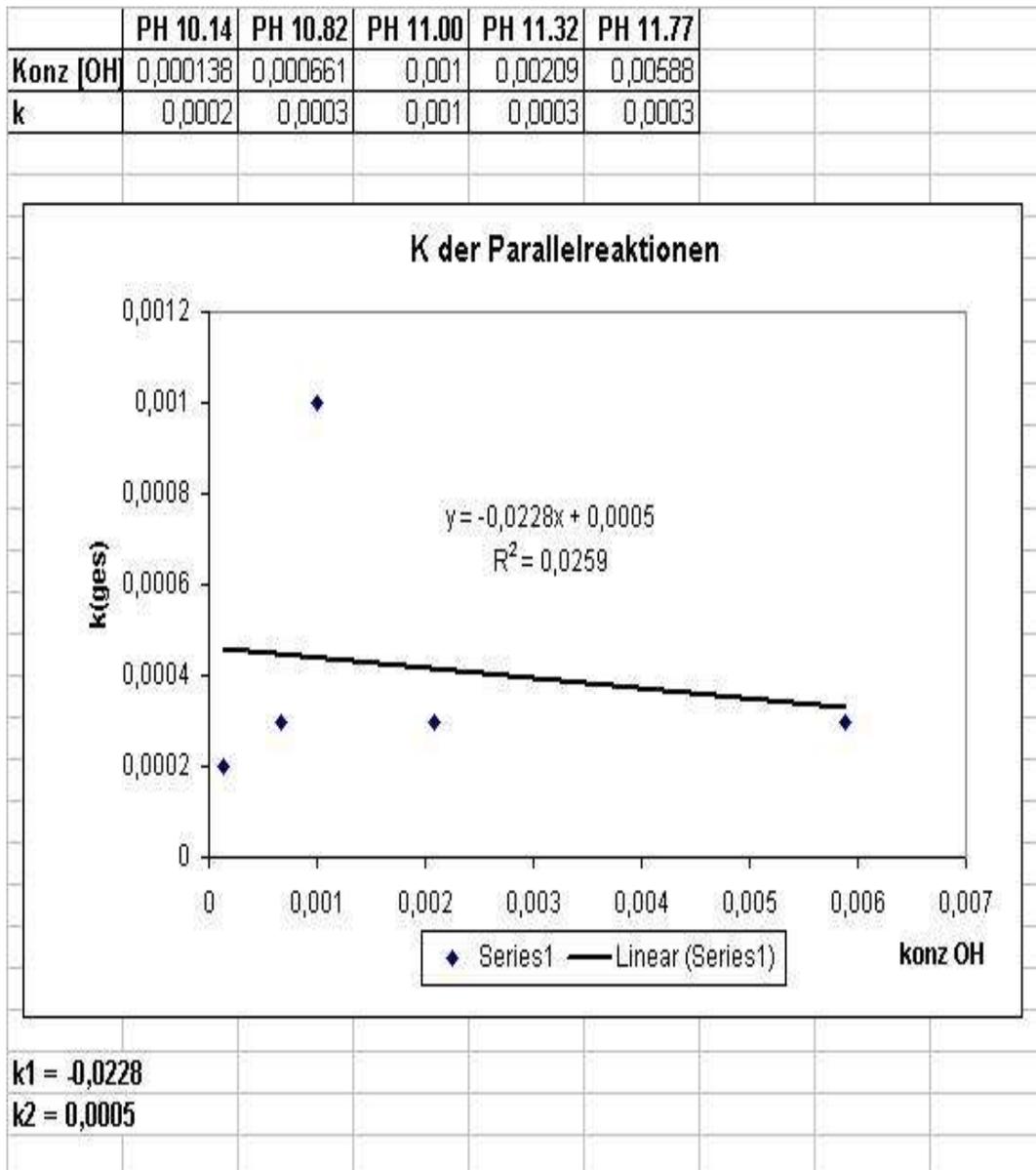
Zeit sec	Ln ln 10 ^A E	Extinktion
30	-0,138828638	0,378
60	-0,14413369	0,376
90	-0,154828979	0,372
120	-0,165639896	0,368
150	-0,17382548	0,365
180	-0,182078622	0,362
210	-0,193189847	0,358
240	-0,201605044	0,355
270	-0,210091658	0,352
300	-0,218650912	0,349

k4 = 0,0003



Zeit sec	Ln ln 10 ^E	Extinktion
12	-0,210091658	0,352
24	-0,21293661	0,351
36	-0,218650912	0,349
48	-0,221520354	0,348
60	-0,224398054	0,347
72	-0,230178417	0,345
84	-0,233081176	0,344
96	-0,235992387	0,343
108	-0,241840356	0,341
120	-0,244777216	0,340
k5 = 0,0003		





Aus dem obigen Diagramm lassen sich nun leicht anhand der bekannten OH-Ionenkonzentration die Geschwindigkeitskonstanten errechnen. Sie haben die Werte $k_1 = -0,0228$ sowie $k_2 = 0,0005$. Hier fällt auf, dass ein Wert negatives Vorzeichen hat, was unsinnig ist. Diese Tatsache ist auf den dritten Meßwert zurückzuführen, welcher, wie auch im Diagramm ersichtlich, deutlich vom Erwartungswert abweicht. Hierfür gibt es mehrere mögliche Erklärungen:

- 1.) Als Referenz wurde bei der Messung gegen eine mit Luft gefüllte Küvette vermessen, anstatt wie in der Praktikumsvorschrift gegen Wasser zu messen. Dadurch ergibt sich eine andere Hintergrundkorrektur. Dieser Fakt kann jedoch nicht zu der beschriebenen Abweichung führen, da alle Werte gleichermaßen betroffen sind.

- 2.) Eine plausible Begründung ist die Annahme, dass der pH-Wert des betreffenden Puffers nicht konsistent war. Möglicherweise wurde der Kolben mit dem Puffer von einem anderen Praktikanten versehentlich verdünnt o.ä.
Diese Begründung erscheint plausibel, da nur ein Wert betroffen ist.
- 3.) Eine weitere Möglichkeit für die Abweichung wäre, dass durch uns selbst ein Pipettierfehler eingegangen wurde und die Reaktionslösung so falsch erstellt wurde, was ebenfalls zu falschen Messwerten bei einer einzelnen Probe hätte führen können.

Abgesehen von der beschriebenen Unstimmigkeit konnte das Ziel des Versuches erreicht werden.

v.d.Hoff
Wagner